

(51)Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
C 07 C 11/02		9546-4H		
B 01 J 29/06	X			
C 07 C 5/22		9546-4H		
C 10 G 35/095		9279-4H		
// C 07 B 61/00	300			

審査請求 未請求 請求項の数14 OL (全 9 頁)

(21)出願番号	特願平7-263384
(22)出願日	平成7年(1995)10月11日
(31)優先権主張番号	9420528.3
(32)優先日	1994年10月12日
(33)優先権主張国	イギリス(GB)

(71)出願人	591001798 ビーピー ケミカルズ リミテッド B P CHEMICALS LIMITE D イギリス国、イーシー2エム 7ピーエ イ、ロンドン、フィンズパリー サーカス 1番、ブリタニック ハウス
(72)発明者	マーティン フィリップ アトキンズ イギリス国、ティーダブリュー15 2キュ ーユー、ミドルセックス、アシュフォー ド、チャーチーロード 29番
(74)代理人	弁理士 浜田 治雄 (外1名)

最終頁に続く

## (54)【発明の名称】 オレフィン類の骨格異性化

## (57)【要約】

【課題】 本発明の課題は、線状オレフィンを対応の分枝鎖オレフィンまで変換するのに特に適する骨格異性化法を見出すことである。

【解決手段】 本発明は、線状オレフィンからなる炭化水素供給原料を分枝鎖オレフィン豊富な生成物まで実験式：

## 【化1】

$$m (M_{2/a} O) : X_2 O_3 : y Y O_2 \quad (1)$$

[式中、mは0.5～1.5であり；Mは原子価aの陽イオンであり；Xはアルミニウム、硼素、ガリウムおよび鉄から選択される原子価3の金属であり；Yは珪素もしくはゲルマニウムであり、yは少なくとも5である]を有しかつ焼成された水素型にて表Iに実質的に示す顕著なピークを含むx線回折パターンを有する結晶ゼオライトSUZ-4の存在下に骨格異性化する方法に関する。この方法は、n-ブテンを対応のイソブテン(すなわちガソリン中にそのオクタン価を向上させる鉛の代替としてメチルt-ブチルエーテルを製造するための或いはポリイソブテンを製造するための貴重な原料)まで変

換するのに特に適している。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 線状オレフィンからなる炭化水素供給原料を分枝鎖オレフィン豊富な生成物まで結晶ゼオライトの存在下に骨格異性化するに際し、結晶ゼオライトが実験式：

【化 1】

$$m (M_{2/a} O) : X_2 O_3 : y Y O_2 \quad (1)$$

【式中、mは0.5～1.5であり；Mは原子価aの陽イオンであり；Xはアルミニウム、硼素、ガリウムおよび鉄から選択される原子価3の金属であり；Yは珪素もしくはゲルマニウムであり、yは少なくとも5である】のゼオライトSUZ-4であって、その焼成された水素型にて実質的に表Iに示した顕著なピークを含むx線回折パターンを有することを特徴とする骨格異性化法。

【請求項 2】 骨格異性化にかける炭化水素供給原料が、4～10個の炭素原子を有する線状オレフィンからなる請求項1に記載の方法。

【請求項 3】 炭化水素供給原料が(i)水蒸気熱分解、流動接触熱分解および接触熱分解から選択される1種もしくはそれ以上の精製工程の副生物、(ii)顕著な比率のC4オレフィンを含有するブタジエンーラフィネート(ラフィネートI)、(iii)ラフィネートIがルイス酸触媒を用いて重合されてポリブテンを生成する際に回収しうる未重合の副生物、および(iv)鉛フ

リーアンチノック化合物、すなわちメチルt-ブチルエーテルの製造から生ずる副生ガスよりなる群から選択される請求項1または2に記載の方法。

【請求項 4】 炭化水素供給原料が、必要に応じC3～C12アルカン、ヘビーエンドおよびたとえば窒素のような不活性ガスで希釈されたC4線状オレフィンからなる請求項1～3のいずれかに記載の方法。

【請求項 5】 炭化水素供給原料が30～90重量%の線状オレフィンを含有する請求項1～4のいずれかに記載の方法。

【請求項 6】 異性化工程からの生成物における未変換線状オレフィンを、生成した分枝鎖オレフィンの分離後に異性化段階に循環する請求項1～5のいずれかに記載の方法。

【請求項 7】 焼成された水素型における結晶ゼオライトSUZ-4の骨格構造が下表1に示すXRDパターン：

d (オングストローム) : d - 間隔

$I/I_0$  : ピークの相対強度

VS : 60～140

S : 40～60

M : 20～40

W : 0～20

【表1】

表I

d (オングストローム)	$I/I_0$	d (オングストローム)	$I/I_0$	d (オングストローム)	$I/I_0$
11.5 ± 0.25	VS	4.00 ± 0.10	W	3.49 ± 0.07	S
7.50 ± 0.15	M	3.95 ± 0.08	M	3.48 ± 0.07	M
7.20 ± 0.15	W	3.81 ± 0.08	M	3.14 ± 0.07	M
5.88 ± 0.12	S	3.75 ± 0.08	W	2.97 ± 0.06	W
5.73 ± 0.12	M	3.67 ± 0.08	W	2.93 ± 0.06	M
4.75 ± 0.10	M	3.58 ± 0.08	S	2.91 ± 0.06	W
4.58 ± 0.10	M/S	3.55 ± 0.08	S	—	—

を特徴とする請求項1～6のいずれかに記載の方法。

【請求項 8】 結晶ゼオライトSUZ-4がアルミノシリケートである請求項1～7のいずれかに記載の方法。

【請求項 9】 所定の炭化水素供給原料における線状オレフィンから対応の分枝鎖オレフィンへの骨格異性化を、脱金属された水素型のSUZ-4ゼオライトを用いて行う請求項1～8のいずれかに記載の方法。

【請求項 10】 H-型におけるSUZ-4ゼオライトを：

a. X原子の1部を酸性の低い原子で置換する直接合成ルート、および

b. 水蒸気処理、酸処理およびYの化合物との反応から選択される合成後の処理から選択される方法により脱金属にかける請求項9に記載の方法。

【請求項 11】 異性化すべき線状オレフィンを含む炭化水素供給原料を250～550℃の範囲の温度にてH-SUZ-4ゼオライトと接触させる請求項1～10のいずれかに記載の方法。

【請求項12】 異性化工程を大気圧以下から25バル（絶対）までの範囲の圧力にて行う請求項1～11のいずれかに記載の方法。

【請求項13】 C4オレフィンの分圧が0.7バル（絶対）を越える請求項12に記載の方法。

【請求項14】 炭化水素供給原料をゼオライト上に5～100の範囲の重量空時速度で供給する請求項1～3のいずれかに記載の方法。

#### 【発明の詳細な説明】

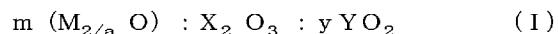
##### 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は結晶シリケート、ゲルマネート、メタロシリケートまたはメタロゲルマネートを用いる不飽和炭化水素（特にオレフィン）の骨格異性化法に関するものである。

##### 【0002】

【従来の技術】結晶（メタロ）シリケートおよび（メタロ）ゲルマネートは周知されており、その製造方法も知られている。本発明にて特に興味あるこの種類の結晶物質は、一般的実験式：

##### 【化2】



【式中、mは0.5～1.5であり；Mは原子価aの陽イオンであり；Xはアルミニウム、硼素、ガリウムおよび鉄から選択される原子価3の金属であり；Yは珪素もしくはゲルマニウムであり、yは少なくとも5である】を有するゼオライトであって、その焼成水素型にて後記表Iに実質的に示すような顕著なピークを含むX線回折パターンを有する。

【0003】この種の物質はメタロシリケート、メタロゲルマネートとして或いはyの数値が極めて高ければシリケートもしくはゲルマネートと見なすことができる。これら物質をSUZ-4ゼオライトと称し、本出願人によるEP-A-0353915号に開示され、本明細書の全体にわたりその名称で引用する。このEP公開公報はSUZ-4ゼオライトの各種の有力な用途、特に触媒もしくは吸収剤としての用途を開示している。この種の物質は多くの精製および分離、並びに「多数の接触変換、たとえば炭化水素および酸素化物からの他の生成物への変換に使用しうる」と言われる。いわゆる炭化水素から他の生成物への変換」については特記されていない。

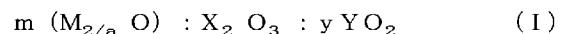
##### 【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明の課題は、SUZ-4ゼオライトを不飽和炭化水素の骨格異性化につき優秀な触媒として使用することにある。

##### 【0005】

【課題を解決するための手段】したがって本発明は、線状オレフィンからなる炭化水素供給原料を分枝鎖オレフィン豊富な生成物まで結晶ゼオライトの存在下に骨格異性化するに際し、結晶ゼオライトが実験式：

##### 【化3】



【式中、mは0.5～1.5であり；Mは原子価aの陽イオンであり；Xはアルミニウム、硼素、ガリウムおよび鉄から選択される原子価3の金属であり；Yは珪素もしくはゲルマニウムであり、yは少なくとも5である】のゼオライトSUZ-4であって、その焼成された水素型にて実質的に表Iに示した顕著なピークを含むX線回折パターンを有することを特徴とする骨格異性化法である。

##### 【0006】

【発明の実施の形態】骨格異性化にかける炭化水素供給原料は好適には4～10個の炭素原子、好ましくは4～5個の炭素原子を有する線状オレフィンからなっている。この種の供給原料はたとえば水蒸気熱分解、流動接觸熱分解、接触熱分解のような精製法からの副生物および顕著な比率のC4オレフィンを含有するブタジエンラフィネート（ラフィネートI）、またはたとえばルイス酸触媒を用いラフィネートIを重合させてポリブテンを生成させる際に回収しうる未重合の副生物、または鉛フリーリーのアンチノック化合物、すなわちメチルt-ブチルエーテルを製造する際に生ずる副生ガスとすることができる。いわゆる「ラフィネートII」は典型的には30～55重量%のブテン-1と約10重量%のcis-ブテン-2と約17重量%のtrans-ブテン-2と6重量%までのイソブテンと30重量%までの飽和C4炭化水素n-ブタンおよびイソブタンとを含有する。さらに供給原料は、たとえばメチルt-ブチルエーテルを製造するための慣用方法からの流出物；ポリブテン法からの流出物；およびテトラアルキルメチルエーテルからの流出物など工業生産物から誘導することができる。すなわち、この種の供給原料は好適には必要に応じC3～C12アルカン、ヘビーエンドおよびたとえば窒素のような不活性ガスで希釈されたC4をも含む。好ましくは炭化水素供給原料は30～90重量%、より好ましくは50～70重量%の線状オレフィンを含有することができる。上記から明らかのように、この種の供給原料は中庸量のパラフィン系炭化水素を含有することができる。異性化工程からの生成物における未回収の線状オレフィンを、生成された分枝鎖オレフィンの分離後に異性化工程まで循環することができる。循環される炭化水素供給原料における各種成分の濃度は、工程サイクルにおける流出流を取出すと共に定期的にこれを分析することにより監視して、各成分の比率を所望に応じ調整することができる。

【0007】焼成された水素型における結晶ゼオライトSUZ-4の骨格構造は下表Iに示したXRDパターンにより特性化することができる。これは、原子Xがアルミニウムでありかつ原子Yが珪素であるゼオライト、すなわちゼオライトがアルミニシリケートである場合に典型的である。表においては次の記号を使用した：

d (オングストローム) : d - 間隔  
 I / I<sub>0</sub> : ピークの相対強度  
 VS : 60 ~ 140  
 S : 40 ~ 60

M : 20 ~ 40  
 W : 0 ~ 20  
 【0008】  
 【表2】

表 I

d (オングストローム)	I/I <sub>0</sub>	d (オングストローム)	I/I <sub>0</sub>	d (オングストローム)	I/I <sub>0</sub>
11.5 ± 0.25	VS	4.00 ± 0.10	W	3.49 ± 0.07	S
1.50 ± 0.15	M	3.95 ± 0.08	M	3.48 ± 0.07	M
7.20 ± 0.15	W	3.81 ± 0.08	M	3.14 ± 0.07	M
5.88 ± 0.12	S	3.75 ± 0.08	W	2.97 ± 0.06	W
5.73 ± 0.12	M	3.67 ± 0.08	W	2.93 ± 0.06	M
4.75 ± 0.10	M	3.58 ± 0.08	S	2.91 ± 0.06	W
4.58 ± 0.10	M/S	3.55 ± 0.08	S	—	—

【0009】これらSUZ-4ゼオライトの作成および特性化については本出願人によるEP-A-035391号に充分記載されており、参考のためここに引用する。大抵の他のゼオライトにおけると同様に、SUZ-4においても水素型のゼオライト構造の骨格における酸部位の濃度は骨格における原子Xの濃度により支配される。

【0010】本発明の特徴は、所定の炭化水素供給原料における線状オレフィンから対応の分枝鎖オレフィンへの骨格異性化をも脱金属された水素型SUZ-4ゼオライトを用いて達成しうる点にある。脱金属とは、X原子の濃度を減少させて水素型（いわゆる「H-型」）におけるゼオライト構造の骨格を形成することによりその酸性度を減少させて得られる脱金属ゼオライトの触媒活性を骨格異性化につき活用することを意味する。

【0011】H-型におけるSUZ-4ゼオライトは、その骨格におけるYO<sub>2</sub> / X<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の比を増大させうる各種の方法により脱金属にかけることができる。これら方法は次の方法を包含する：X原子の1部をたとえば硼素のような酸性度の低い原子により置換しうる直接的合成ルート；たとえば水蒸気処理、酸処理のような合成後の処理；またはたとえば珪素の場合にはSiC<sub>14</sub>のようなYの化合物との反応。使用される特定技術は当業界で周知されており、たとえばJ. シェルツァー、「構造と反応性との間の触媒材料関係」、T. E. ホワイト等編、ACSシンポジウム・シリーズNo. 248、第157頁（1984）に記載されている。

【0012】H-SUZ-4をこの種の脱金属技術にかける場合、脱金属ゼオライトの簡単かつ表面的な分析は

最初の未変換ゼオライトと比較してX<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : YO<sub>2</sub>の相対比における顕著な変化が存在しないことを示すことに注目すべきである。これは、主としてゼオライトの変化およびその後のバルク組成の分析に際し、たとえばX<sub>2</sub>O<sub>3</sub>のようなゼオライトの骨格構造の一部でないが骨格構造の外側に吸着／吸蔵される著量の物質が存在しうるという事実に起因する。

【0013】脱金属されたSUZ-4のXRDパターンはゼオライトの未変換H-型につき示したパターンと実質的に同じである。何故なら、ゼオライトの骨格が幾つかのX原子の喪失以外には実質的に未変換に留まるからである。その結果、極く僅かなピーク強度の変化も存在しうるが、全体的なXRDパターンは同一に留まる。

【0014】本発明の骨格異性化法を実施する場合は、異性化すべき線状オレフィンを含む炭化水素供給原料をH-SUZ-4ゼオライトに対し、そのまま或いは脱金属化後に（たとえば脱アルミニウム化されたSUZ-4ゼオライト（これはアルミノシリケートである））に対し250 ~ 550°C、好ましくは300 ~ 450°Cの範囲の温度、たとえば430°Cにて接触させる。

【0015】この異性化法は好適には大気圧未満 ~ 25バール（絶対）、好ましくは1 ~ 5バール（絶対）、特にたとえば1 ~ 2バール（絶対）の範囲の圧力で行われる。この種の反応系において、C4オレフィンの分圧は0.7バール（絶対）を越えることができる。

【0016】炭化水素供給原料は好適にはゼオライトまたはその脱金属誘導体の上に5 ~ 100、好ましくは25 ~ 55、より好ましくは30 ~ 55の範囲の重量空時速度（すなわち1時間当たりの全オレフィン供給物（たと

えばブテン) の重量をゼオライトの重量で割算した数値) にて供給される。

【0017】異性化された生成物は、たとえば慣用の蒸留技術により反応生成物の混合物から回収することができる。

#### 【0018】

【実施例】以下、実施例により本発明をさらに説明する。

#### 【0019】A. SUZ-4 ゼオライトの合成

水酸化カリウム (1. 93 g) とアルミニン酸ナトリウム (1. 92 g、BDH 級、40 重量% の  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、30 重量% の  $\text{Na}_2\text{O}$  および残余の水) を蒸留水 (76. 53 g) に溶解させて SUZ-4 ゼオライトを合成した。水酸化トリエチルアンモニウム溶液 (5. 0 g、水における 40 重量% の水酸化トリエチルアンモニウム) を次いでアルミニン酸ナトリウム溶液に添加し、次いでルドックス (登録商標) AS 40 コロイド性シリカ (16. 88 g) を添加した。得られたゲルを 1 時間攪拌し、次いで回転オートクレーブ内で 180 °C にて 96 時間加熱した。この時間の後、生成物をオートクレーブから取り出し、固体を濾過し、次いで蒸留水により充分洗浄した。洗浄した得られた固体を次いで 120 °C にて 1 晚乾燥した。XRD 分析は固体が極めて結晶質の SUZ-4 ゼオライトであることを示した。この固体ゼオライトを次いで空気中で 550 °C にて 16 時間焼成した。ミクロ分析は生成物のシリカ : アルミナの比が 11. 2 であることを示した。

【0020】工程 (A) で作成した焼成 SUZ-4 を、固体ゼオライト (5. 0 g) を硝酸アンモニウム溶液 (12.5 mL、1. 5 モル) と 80 °C で 3 時間接触させることにより活性酸型に変換させた。この時間の後、固体を濾過すると共に蒸留水で充分洗浄し、次いで 120 °C にて乾燥させた。この洗浄過程を 2 回反復した。次いで、得られたアンモニウム型の SUZ-4 ゼオライトを 500 °C にて 2 時間焼成した。

#### 【0021】B. H-型における脱アルミニウム化 SUZ-4 ゼオライトの作成

SUZ-4 を次の手順により合成した: 水酸化カリウム (4. 43 g) を蒸留水 (98. 92 g) に溶解させた。次いで、ヒュームドシリカ (14. 24 g、カボシル (登録商標)) をこの溶液に激しく攪拌しながら数分間かけて均質になるまで添加し、次いで水酸化トリエチルアンモニウム溶液 (14. 54 g、水における 40 重量% の水酸化トリエチルアンモニウム) および濃厚ゲルが生成する場合にはテンプレートとしてキヌクリジン (4. 39 g) を添加した。アルミニン酸ナトリウム (2. 5 g、上記 (A) におけると同じ種類) を蒸留水 (20 g) に溶解し、次いで溶液をシリカゲル (上記) に激しく攪拌しながら 1 時間かけて添加した。次いでゲルをオートクレーブに移し、135 °C にて 166 時間加

熱した。その後、反応混合物を取り出し、濾過し、蒸留水で充分洗浄し、次いで 120 °C にて 1 晚乾燥させた。この生成物の XRD 分析は固体が高度に結晶質の SUZ-4 であることを示した。次いで、この物質を 550 °C にて 10 時間焼成した。

【0022】上記の作成 (B) から得られた 5. 0 g の試料を粉碎すると共に約 0. 5~1. 0 mm の範囲の粒子寸法まで篩分けた。粉碎した粒子を次いでガラスミクロ反応器にて 150 分間にわたり 560 °C で熱水処理し、その際に蒸留水を 10 mL/h r の速度で供給すると共に窒素 (流速 = 1000 mL/min) をキャリヤガスとして供給した。熱水処理の後、処理された固体粒子を塩酸 (50 mL、1 モル) との混合により室温にて 2 時間にわたり酸洗浄した。次いで、酸洗浄された固体を濾過し、著量の蒸留水で洗浄した。この洗浄された固体のミクロ分析は、脱アルミニウムされたゼオライトにおける 13 : 1 のシリカ : アルミニウムの比を示した。

#### 【0023】実施例 1 :

脱アルミニウム化 SUZ-4 による骨格異性化反応 : 上記項目 (A) で作成した粒状固体の脱アルミニウム化 SUZ-4 ゼオライトを SPECAC (登録商標) 錠剤形成プレスにて 10 トンの力で錠剤までプレスした。次いで、これら錠剤を破碎すると共に 1000  $\mu\text{m}$  の篩を通過するが 500  $\mu\text{m}$  の篩を通過しない粒子まで篩分けた。

【0024】この脱アルミニウム化した篩分ゼオライトの 5. 0 mL 容量 (1. 96 g) を 1. 59 cm (0. 625 インチ) の外径と 1. 27 cm (0. 5 インチ) の内径とを有する 3-ゾーン・セバーン・サイエンシス・ステンレス鋼反応チューブに充填した。反応器には、工程温度を監視するための熱電対を内蔵する外径 0. 32 cm (0. 125 インチ) の同心ターモウェルを装着した。触媒を 3-ゾーン反応器の中心帯域 (ゾーン 2) に位置せしめた。20 mL のカーボランダム (媒体、約 80 グリット) よりなるプレヒータを反応器のゾーン 1 で用いて、供給ガスが触媒試験につき所望温度になるよう確保した。

【0025】触媒を窒素ガス流 (1000 mL/h r の供給速度) にて活性化させた。窒素流の下で反応器温度を毎分 5 °C にて室温から 420 °C の所望初期操作温度まで上昇させた。反応器の操作圧力は背圧調整器により制御した。

【0026】反応体の炭化水素供給流は、ポリイソブテンの工場製造からの副生物として得られる C4 オレフィン含有流であるラフィネート II で構成し、これは下表に示す組成を有する。

【0027】ラフィネート II を 8 バール (ゲージ圧) の窒素トップ圧力下で圧力容器内に液体として貯蔵した。この液体を、背圧調整器を介し約 50. 1 の所望の重量空時速度を維持するようポンプ輸送した。

【0028】所望の反応器温度に達した後、液体流を反応器に対しオンラインにした。次いで窒素流を15分間にわたり維持し、次いで25%ステップバックさせた。この工程を1時間続け、その段階で触媒を純C4供給原料に露出させた。この結果8~10°Cの発熱が観察され、オレフィン系炭化水素供給の下で操作する際に触媒床温度を僅か430°Cまで上昇させた。触媒性能を气体

および液体生成物の回収および従来のガスクロマトグラフ法での分析により監視した。流出ガスおよび液体流を氷水冷却分離容器により分離した。得られた結果の要約を下表1に示す。

【0029】

【表3】

表1

脱アルミニウム処理前 H-型におけるゼオライト SUZ-4

触媒容積: 5 cc

触媒重量: 1.96 g

粒子寸法範囲: 0.5~1.0 mm

温度: 430°C

WHSV (ブテン/ゼオライト): 30

WHSV (全体): 50 (HOS 13 = 73の場合を除く)

圧力: 1バール絶対

オンストリーム時間	0	2	3.5	5
成分				
ラフィネットII	重量%			生成物流の重量%
プロピレン	0.91	3.04	2.23	1.83
イソブタン	7.17	7.22	5.60	6.91
n-ブタン	20.77	25.61	24.08	27.23
t r a n s - ブテン	11.34	7.83	14.51	15.61
1-ブテン	45.62	20.66	9.99	14.38
イソブテン	5.03	14.13	9.76	11.90
c i s - ブテン	9.17	12.98	11.76	13.27
C5+炭化水素	0	8.52	22.07	8.86
合計	100.00	100.00	100.00	100.00
n-ブテン変換率		37.28	45.17	34.56
イソブテン収率		13.77	7.16	10.39
イソブテン選択率		36.95	15.85	30.96
炭素バランス(%)		99.74	99.54	99.68
水素バランス(%)		101.47	102.60	101.78
質量バランス(%)		97.29	97.44	96.54

【0030】

【表4】

表1 (続き)

オンストリーム時間	7	9	11	13
成分				
ラフィネットII		生成物流の重量%		
プロピレン	1.29	1.58	0.85	0.61
イソブタン	6.07	6.91	6.76	7.19
n-ブタン	20.88	23.44	26.26	25.30
t r a n s - ブテン	15.54	18.25	19.07	19.68
1-ブテン	9.70	11.51	11.07	13.57
イソブテン	9.04	9.88	10.18	8.85
c i s - ブテン	11.66	13.28	15.29	15.62
C5+炭化水素	25.82	15.15	10.52	9.17
合計	100.00	100.00	100.00	100.00
n-ブテン変換率	44.20	34.89	31.30	26.09
イソブテン収率	6.07	7.34	7.78	5.79
イソブテン選択率	13.74	21.04	24.86	22.19
炭素バランス (%)	99.57	99.66	99.65	99.73
水素バランス (%)	102.44	101.89	101.95	101.53
質量バランス (%)	102.22	99.94	99.63	98.96

【0031】実施例2：実施例1の手順を反復したが、  
ここでは上記項目 (B) で作成した2.010 gの触媒  
(5.0mL) を使用した。その結果を下表2に示す。

【0032】

【表5】

表2

## 脱アルミニウム処理後のH-型におけるゼオライトSuz-4

触媒容積: 5 c.c.

触媒重量: 2.01 g

粒子寸法範囲: 0.5~1.0 mm

温度: 430°C

WHSV (ブテン/ゼオライト): 30

WHSV (全体): 50

圧力: 1バール絶対

オンストリーム時間	0	1.5	4	6.5
成分				
ラフィネットII	重量%	生成物流、重量%		
プロピレン	0.91	6.20	3.47	2.85
イソブタン	7.17	7.94	7.73	7.46
n-ブタン	20.77	30.19	27.94	29.19
t r a n s -ブテン	11.34	11.38	13.37	14.49
1-ブテン	45.62	7.28	8.16	9.34
イソブテン	5.03	18.81	16.82	16.18
c i s -ブテン	9.17	8.58	10.30	10.64
C5+炭化水素	0	9.61	12.21	9.85
合計	100.00	100.00	100.00	100.00
n-ブテン変換率		58.80	51.87	47.87
イソブテン収率		20.84	17.83	16.87
イソブテン選択率		35.44	34.38	35.24
炭素バランス(%)		99.54	99.62	99.62
水素バランス(%)		102.58	102.15	102.17
質量バランス(%)		87.81	95.98	98.24

【0033】

【表6】

表2 (続き)

オンストリーム時間	9	11.5	14
成分			
ラフィネットII	生成物流の重量%		
プロピレン	2.31	1.66	1.56
イソブタン	7.15	6.87	6.74
n-ブタン	28.02	27.79	28.29
t r a n s - ブテン	20.02	19.87	19.84
1-ブテン	8.85	9.43	9.92
イソブテン	11.75	12.49	13.21
c i s - ブテン	11.75	12.49	13.21
C5+炭化水素	6.43	8.16	4.80
合計	100.00	100.00	100.00
n-ブテン変換率	38.58	35.22	35.0
イソブテン収率	15.80	14.60	16.04
イソブテン選択率	40.95	41.45	45.83
炭素バランス(%)	99.70	99.71	99.72
水素バランス(%)	101.67	101.65	101.56
質量バランス(%)	92.80	94.06	96.71

---

フロントページの続き

(72)発明者 ウォーレン ジョン スミス  
 イギリス国、ティーダブリュー13 4ジェ  
 イアール、ミドルセックス、フェルサム、  
 ハノーバー アベニュー 89番